

DOMAIN CONTROL METHOD FOR NONLINEAR FERROELECTRIC OPTICAL MATERIAL

Patent Number: JP3121428
Publication date: 1991-05-23
Inventor(s): YAMADA MASAHIRO; others: 01
Applicant(s): SONY CORP
Requested Patent: ☐ JP3121428
Application Number: JP19890344270 19891228
Priority Number(s):
IPC Classification: G02F1/37
EC Classification:
Equivalents: KR192989

Abstract

PURPOSE: To allow the sure formation of a fine and periodical inverting domain structure by impressing a required DC voltage or pulse voltage between 1st and 2nd electrodes which are disposed to face each other and thereby locally forming the domain inverting parts of the patterns corresponding to the electrode patterns.

CONSTITUTION: The 1st and 2nd electrodes 11, 12 are disposed to face each other on both main surfaces 1a and 1b facing each other of the nonlinear ferroelectric optical material 1 which is formed as a single domain. At least either of the respective electrodes 11, 12, more specifically, the 1st electrode 11 disposed on the surface of the side to be formed with the final domain inverting structure, for example, the main surface 1a side, of the nonlinear ferroelectric optical material 1 is disposed to face the main surface 1a via an insulator 2. The required DC voltage or pulse voltage is impressed between the electrodes 11 and 12 from a power source 4. The periodic domain inverting structure part 3 inverted locally with the domain at the pattern corresponding to the pattern of the electrode 11 is surely formed on the main surface 1a of the nonlinear ferroelectric optical material 1 in this way.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 平3-121428

⑬ Int. Cl.⁵
G 02 F 1/37

識別記号 庁内整理番号
7348-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)5月23日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 非線形強誘電体光学材料に対するドメイン制御方法

⑯ 特 願 平1-344270

⑰ 出 願 平1(1989)12月28日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)7月17日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-184362

㉑ 発 明 者 山 田 正 裕 東京都品川区北品川6丁目5番6号 ソニー・マグネ・ブ
ログクツ株式会社内

㉒ 発 明 者 木 島 公 一 郎 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

㉓ 出 願 人 ソ ニ ー 株 式 会 社 東京都品川区北品川6丁目7番35号

㉔ 代 理 人 弁 理 士 松 隈 秀 盛

明 細 書

発 明 の 名 称 非線形強誘電体光学材料に対する
ドメイン制御方法

特 許 請 求 の 範 囲

1. シングルドメイン化された非線形強誘電体光学材料体の相対向する両主面に第1及び第2の電極を互いに対向するように配置し、これら第1及び第2の電極の少なくとも一方は絶縁体を介して上記非線形強誘電体光学材料体に対向するようになされ、上記第1及び第2の電極間に所要の直流電圧を印加して上記電極パターンに対応するパターンのドメイン反転部を局部的に形成するようにしたことを特徴とする非線形強誘電体光学材料に対するドメイン制御方法。
2. シングルドメイン化された非線形強誘電体光学材料体の相対向する両主面に第1及び第2の電極を互いに対向するように配置し、これら第1及び第2の電極の少なくとも一方は絶縁体を介して上記非線形強誘電体光学材料体に対向するようになされ、上記第1及び第2の電極間に

所要のパルス電圧を印加して上記電極パターンに対応するパターンのドメイン反転部を局部的に形成するようにしたことを特徴とする非線形強誘電体光学材料に対するドメイン制御方法。

発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明は、例えば光第2高調波発生素子(以下SHG素子という)における周期ドメイン反転構造部の形成に適用して好適な非線形強誘電体光学材料に対するドメイン制御方法に係わる。

(発明の概要)

本発明は、非線形強誘電体光学材料に対するドメイン制御方法に係わり、シングルドメイン化された非線形強誘電体光学材料体の相対向する両主面に第1及び第2の電極を対向配置し、これら第1及び第2の電極の少なくとも一方は絶縁体を介して非線形強誘電体光学材料体に対向するように配置し、第1及び第2の電極間に所要の直流電圧またはパルス電圧を印加して電極パターンに対応

するパターンのドメイン反転部を局部的に形成するものであって、このようにすることによって非線形強誘電体光学材料体の結晶に損傷を与えることなく、また屈折率変化を来すことなく確実に微細周期的反転ドメイン構造の形成を簡単な作業で正確に行うことができるようにする。

(従来の技術)

チェレンコフ放射を用いたSHG素子の提案がなされている(例えば谷口、山本:応用物理56,1637(1987)参照)。しかしながら、このSHG素子においてはビームの放射方向が基板内方向であり、ビームスポット形状も例えば三日月状スポットという特異な形状をなし、実際の使用においての問題点が存在する。これに対してその導波路の構造を、コヒーレント長の奇数倍にドメインを反転させた周期的ドメイン反転構造とすることによって高効率で円形もしくは楕円形のビームスポット形状の出力を得るようにしたSHG素子の提案がなされた(伊藤弘昌、張英梅他、第49回応用物理学

界講演会予稿集919(1988)参照)。

そして、ドメイン反転を行わしめる方法としては、結晶引上げ時に電流制御等を行う方法がある(D.Feng, N.B.Ming, J.F.Hong, 他, Applied Physics Letters, 37, 607(1980), K.Nassau, H.I. Levinstein, G.H.Loiacono, Applied Physics Letters 6, 228(1965), A.Feist, P.Koidl, Applied Physics Letters 47, 1125(1985)参照)。

しかしながら、このような方法による場合、大規模な装置が必要となるのみならず、ドメイン形成の制御が難しいという問題点がある。

また、ドメイン反転の他の方法としては、例えばTiを拡散させる方法が考えられるが、この場合ドメイン反転した部分の屈折率が変化しSH波のビームが多数本になるという問題点がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、簡単な装置で、すなわち大規模な装置を必要とすることなく、また簡単な作業で、かつドメイン反転部の屈折率変化を招来することが

なく高精度に正確に微細パターンの周期的ドメインの反転構造を形成することができるようにすることを目的とする。

尚、このような目的をもって先に本出願人による特願平1-8271号特許出願において非線形強誘電体光学材料に対するドメイン制御方法の提案がなされた。この方法においては、シングルドメイン化された非線形強誘電体光学材料体を挟んでその相対向する両主面に対向電極を配置し、その少なくとも一方を周期的ドメイン反転構造に対応するパターンに形成して両電極間に直流電圧を印加することによって局部的にドメイン反転部を形成して周期的ドメイン反転構造を形成するものである。この方法による場合、その非線形強誘電体光学材料結晶基板に直接両対向電極を被着するとか、直接電極を接触させて、対向電極間に電圧印加を行うことから、その電圧印加に際して結晶基板に電流が流れることによってこの非線形強誘電体光学材料体の結晶に損傷を与えるという危険性がある。さらにこのドメイン反転作業に際しての電圧

印加の際にこの材料体の抗電界を下げるために行われる高温加熱によって非線形光学材料体の構成材料原子と電極となる原子とが互いに拡散し光学材料体の純度が損なわれる危険性がある等の不都合がある。

本発明は、このような結晶の損傷あるいは純度の低下等の課題の解決をもちかえることができるようにする。

(課題を解決するための手段)

本発明においては、第1図に示すように、シングルドメイン化された非線形強誘電体光学材料体(1)の相対向する両主面(1a)及び(1b)に第1及び第2の電極(11)及び(12)を互に対向するように配置する。これら第1及び第2の各電極(11)及び(12)の少なくとも一方、具体的には非線形強誘電体光学材料体(1)の最終的にドメイン反転構造部を形成すべき側の面、例えば主面(1a)側に配置する方の第1の電極(11)は、絶縁体(2)を介して主面(1a)に対向配置する。第1及び第2の電極(11)及

び(12)の少くとも一方、具体的には上述したドメイン反転構造部を形成する側の電極(11)は最終的に得るドメイン反転構造部のパターンに対応する所要のパターンに形成される。

そして、第1及び第2の電極(11)及び(12)間に電源(4)を投入する。すなわち、この電源(4)から所要の直流電圧或いはパルス電圧を印加する。このようにすれば例えば第3図Aに示すように、非線形強誘電体光学材料体(1)の主面(1a)に上述した電極(11)のパターンに対応するパターンをもって局部的にドメインが反転された周期ドメイン反転構造部(3)が形成される。

このドメイン反転の電圧印加は、抗電界減少のために材料体(1)を加熱した状態で行うことが一般的であり、この加熱温度は150℃～1200℃に選定され、望ましくは反転ドメインの形成に当たって直流電圧を印加する場合は950℃～1100℃に、パルス電圧を印加する場合は比較的低い温度の300℃～900℃になし得る。そして、この場合絶縁体(2)はこの加熱に対して耐熱性を有し、この加熱に

構造部において例えば光学導波路を形成して導波路型のチェレンコフ放射によるSHG素子を形成すれば、例えば前述したようにビームスポット形状にすぐれ、効率の高い、すぐれた特性SHG素子を得ることができる。

更に、反転ドメインの印加電圧をパルス電圧とするときは、その印加電圧を可成り高めても、直流電圧を印加する場合における持続的な電流の流れ過ぎによる光学材料体(1)の結晶の破損の問題を回避できること、更に電圧印加時の加熱温度も、上述したように直流電圧印加の場合に比し、印加電圧を高め得ることからその加熱は低温で良いことから光学材料体(1)への熱的影響、電極の焼付き等を回避できる。またこれらのことから周期反転ドメインのピッチの、より微細化をはかることができる。

〔実施例〕

本発明方法を周期的ドメイン反転構造部を有するチェレンコフ放射型SHG素子を得る場合につ

いても電極(11)及び(12)の構成材料と非線形強誘電体光学材料体(1)との構成材料に対して安定な絶縁材料によって構成される。

〔作用〕

上述の本発明方法によれば、非線形強誘電体光学材料体(1)の両主面(1a)及び(1b)に第1及び第2の電極(11)及び(12)を配置して両者間に直流電圧またはパルス電圧を印加するのみで局部的にドメイン反転を行うようにしたので、その装置及び作業は極めて簡易化される。そして、特に第1及び第2の電極(11)及び(12)の少なくとも一方のドメイン反転の形成主面(1a)に安定な絶縁体(2)を介在させたので、少なくともこの面(1a)においてはその非線形強誘電体光学材料体(1)に対する電圧印加に際して電流が流れて非線形強誘電体光学材料体(1)の結晶に損傷を来したり、あるいは電極材料と材料体(1)の各構成材料原子間の相互拡散を回避でき、材料体(1)における純度の低下を回避できる。したがって、この主面(1a)に形成されたドメイン反転

いての一例を説明する。

この場合、非線形係数の大きいニオブ酸リチウム(LiNbO₃)結晶の厚さ方向にc軸を有するいわゆるz基板より成り、例えば主面(1a)側を+c面とする。すなわち厚さ方向にc軸(z軸)を有するシングルドメイン化された非線形強誘電体光学材料体(1)を用意する。この非線形強誘電体光学材料体(1)のシングルドメイン化は、例えばそのキュリー温度以下の例えば1200℃程度まで昇温してその厚さ方向に外部直流電圧を全面的に印加することによって全面的にc軸を厚さ方向に揃えたドメイン化を行うことができる。

そして、第1図に示すように、この非線形強誘電体光学材料体(1)の両主面(1a)及び(1b)に第1及び第2の電極(11)及び(12)を対向配置する。これら第1及び第2の電極(11)及び(12)は、それぞれ例えば、第2図に示すように、非線形強誘電体光学材料体(1)とは別体の例えばSiO₂、Al₂O₃、サファイア等の後述する加熱においても安定な特性を示す絶縁基板(5)上にそれぞれ例えば白金Pt、クン

グステンW等の高融点金属材料によってそれぞれ例えば最終的に得る周期ドメイン反転構造部のパターンに対応するパターンをもって被着形成する。これら電極(11)及び(12)のパターン化は、それぞれPt、W等の全面蒸着及びフォトリソグラフィによって形成し得る。これら電極(11)及び(12)の少くとも一方、特に非線形強誘電体光学材料体(1)の周期ドメイン反転構造を形成する側の主面(1a)に対する電極(11)のパターンは、例えば最終的に形成する周期ドメイン反転構造部(3)のピッチとドメイン反転幅にそれぞれ対応するピッチと幅の平行配列パターンとし、これら平行配列パターンの端部の、ドメイン反転構造部として利用する部分外の無効部分において相互に連結部(23)によって連結した櫛状に形成し得る。

そして、これら電極(11)及び(12)をそれぞれ置いて同様に後述する加熱温度において安定な例えば Al_2O_3 、あるいは Si_3N_4 、 SiO_2 等よりなる絶縁体(2)をコーティングする。このようにしてそれぞれ絶縁基板(5)上に形成した第1及び第2の電極(11)

及び(12)を有する第1及び第2の電極構体(21)及び(22)を形成する。そして、これら構体(21)及び(22)を第1図に示すように、この非線形強誘電体光学材料体(1)を挟んで互に対向するように、非線形強誘電体光学材料体(1)の両主面(1a)及び(1b)に、その絶縁体(2)を銜合させるように対向配置する。この場合、両電極(11)及び(12)が、共に最終的に得る周期ドメイン構造のパターンに形成される場合は、その平行配列パターン部、すなわち櫛歯が互いに正対するように配置する。

また、第1及び電極(11)及び(12)は、上述したように非線形強誘電体光学材料体(1)とは別の第1及び第2の電極構体(21)及び(22)として構成する場合は、多数の非線形強誘電体光学材料体(1)に対し、電極(11)及び(12)を繰返し用いることができるが、図示しないがこれら電極(11)及び(12)の双方もしくは一方を周期反転ドメインを形成すべき非線形強誘電体光学材料体(1)に、少くとも一方に関しては SiN 、 SiO_2 等の絶縁体(2)を介して直接的に被着してフォトリソグラフィによる選択的エッ

チングによって所要のパターンに形成することもできる。

実施例1

上述の非線形強誘電体光学材料体(1)を所要の雰囲気中例えば酸化物光学材料体の場合は酸素雰囲気中、空気中において材料体(1)の抗電界を下げるために所要の温度下例えば $150^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ 望ましくは $950^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ 、より好ましくは $1000^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ の例えば $1040^{\circ}C$ の加熱下で、両電極(11)及び(12)間に電源(4)から直流電圧を所要時間投入して材料体(1)の厚さ方向すなわちc軸方向に+c面をプラス側として数 $10V/cm \sim$ 数 $100V/cm$ の電界を与え、かつ絶縁体(2)に絶縁破壊を生じることのない電圧を印加する。このようにすると+c軸とは逆向きの反転ドメインが+c面による主面(1a)に、これの上に配された第1の電極(11)のパターンのピッチ例えば $1 \sim 500 \mu m$ のピッチをもって、例えば第3図Aに示すドメイン反転構造部(3)が形成される。この場合、例えば、 $1040^{\circ}C$ で1時間、 $300V$ の直流電圧を印加することによって

深さ $6 \mu m$ のドメイン反転を生ぜしめ得た。その後第1及び第2の電極(11)及び(12)この例では電極構体(21)及び(22)を排除する。

しかしながらこの直流電圧の印加による反転ドメインの形成方法ではその印加電圧を高めると、結晶基板(1)に反転ドメインの形成部に集中的に電流が流れ、この結晶基板(1)を損傷させる場合がある。そこで、印加電圧を抑制して加熱温度を例えば $1040^{\circ}C$ という比較的高い温度にするが、この場合結晶基板(1)に直接被着ないしは対接させている電極側でこの電極材料の焼付けの問題が生じ、特に反転ドメインのピッチのより微細化において問題となる。

この問題の回避をはかった他の本発明の実施例を説明する。

実施例2

上述の実施例1と同様に非線形強誘電体光学材料体(1)を所要の雰囲気中例えば酸素雰囲気中、空気中において材料体(1)の抗電界を下げるために所要の温度下この例では $150^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ 、望まし

くは 300℃～900℃、より好ましくは 500℃～800℃の例えば 600℃の加熱下で、両電極(11)及び(12)間に電源(4)から例えばパルス幅が 0.1秒のパルスを 2 回材料体(1)の厚さ方向すなわち c 軸方向に +c 面をプラス側として数 100 V/cm～数 1000 V/cm の電界例えば 400 V/cm の電界を与え、かつ絶縁体(2)に絶縁破壊を生じることのない電圧を印加する。このようにすると +c 軸とは逆向きの反転ドメインが +c 面による主面(1a)に、これの上に配された第 1 の電極(11)のパターンのピッチ例えば 0.1～500 μm のピッチをもって、例えば第 3 図 A に示すドメイン反転構造部(3)が形成される。

このようにパルス電圧の印加によって反転ドメインを形成する場合、低温下での反転ドメインを形成することができることから、非線形強誘電体光学材料体(1)に例えば一方の電極を直接被着した場合においても、電極材料の材料体(1)への焼付けを回避でき、材料体(1)の表面の汚損を回避できる。また鮮明で微細なピッチ例えば 0.1 μm にも及ぶ微細ピッチの周期反転ドメインを形成できるもの

そして、この光導波路(6)を有する材料体(1)の平行ストライプパターンのドメイン反転構造部(3)以外のこれらを連結する前述(第 2 図)の楕歯部の連結部(23)に対応して生じたドメイン反転部を除去する切断を行い、平行ストライプ状の周期ドメイン反転構造部(3)が導波方向を横切って形成された目的とする SHG 素子を得る。

尚、図示の例では両電極(11)及び(12)を、目的のドメイン反転構造部(3)のパターンに応じたパターンとした場合であるが、-c 面による主面(1b)側の電極(12)は、電極(11)の全域に対向するパターン化されていない面状電極とすることができる。

〔発明の効果〕

上述したように本発明によれば、ドメイン反転構造部(3)を形成する線形強誘電体光学材料体(1)に対して、第 1 及び第 2 の電極(11)及び(12)を配置し、その +c 面による主面(1a)側の第 1 の電極(11)を最終的に得ようとするドメイン反転構造部(3)のパターンに応じたパターンとなして両電極

である。

そして例えば第 3 図 B に示すように、実施例 1 及び 2 によって得た周期ドメイン反転構造部(3)を有する材料体(1)の主面(1a)側に例えばピロリン酸を塗布後熱拡散させたり、或いは例えばホットリン酸に浸してプロトン置換によって屈折率が材料体(1)に比して大とされた光導波路(6)を形成する。このようにすると周期ドメイン反転構造部(3)が光導波路(6)内に入り込んだ構造が得られるが、他の例としては第 3 図 B₂ に示すように、周期ドメイン反転構造部(3)を有する材料体(1)の一面(1a)上に光導波路(6)を、基本波に対して吸収率が低く材料体(1)より高屈折率材料層の非線形ないしは、線形の例えば Ta₂O₅に TiO₂が Ti と Ta の和に対する Ti の割合 Ti/(Ti+Ta) (原子%) が $0 < \text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Ta}) \leq 60$ (原子%) となるようにドーブされた材料層、あるいはその他窒化シリコン、二酸化チタン、セレン化砒素ガラス、硫化亜鉛、酸化亜鉛等の蒸着による堆積、エピタキシャル成長等によって形成し得る。

(11)及び(12)間に第 1 の電極(11)側を正極側とする直流電圧を印加して主面(1a)側にドメイン反転構造部(3)を形成するものであるので、その装置は極めて簡略化される。また、特に電極(11)及び(12)をドメイン反転構造部を形成すべき非線形強誘電体光学材料体(1)とは別体の絶縁基板(5)に形成する場合には、この絶縁基板(5)上に形成された電極(11)及び(12)を繰り返し使用して材料体(1)に対するドメイン反転構造部の形成を行うことができるのでその取り扱いが簡便となり、また電極(11)及び(12)が絶縁体(2)によって覆われることによって、ドメイン反転作業中の高温加熱時による電極のはがれが防止される。

また、本発明においては第 1 及び第 2 の電極(11)及び(12)、特にドメイン反転構造部を形成する側の第 1 の電極(11)が直接非線形強誘電体光学材料体に対接しないしは対向することを回避して絶縁体(2)を介在させるようにしたのでドメイン反転の作業中の高温加熱によっても電極と材料体(1)間の相互拡散を回避できる。したがって材料選定の

自由度が大となりドメイン反転作業時の雰囲気が酸素を含む雰囲気等で良いなど、この雰囲気材料の選定の自由度も大となる。また、絶縁体(2)の介在によって非線形強誘電体光学材料体(1)に直接電流が流れることを回避できるので、特にドメイン反転構造部を形成すべき主面(1a)における結晶の損傷を回避出来、上述の相互拡散の回避による純度の向上と相俟って特性のよいドメイン反転構造部(3)を有するSHG素子を構成することができる。

また、本発明方法では、ドメイン反転部をTi等のドーピングによって形成するものではないことから、このドメイン反転部において屈折率に変化することがなく、これによるSH波のビームが多数本になるなどの不都合が回避される。

更に、本発明においてパルス電圧印加によって周期反転ドメイン構造を形成する場合は、これを高圧としても、これによる大電流が持続的に非線形光学材料体(1)に通ずるものではないことから、その結晶、すなわち特性への影響が回避され、更にこのパルス電圧印加による場合、加熱温度の低

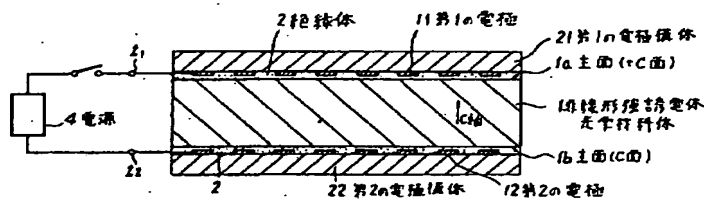
減化がはかられることから作業及び装置の簡易化、高温による特性への影響を回避できる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明方法の説明に供するドメイン反転制御方法の説明図、第2図はそのドメイン制御電極の一例の一部を断面とした斜視図、第3図は本発明方法をチェレンコフ放射型SHG素子を得る場合に適用する一例の各工程の略線的拡大断面図である。

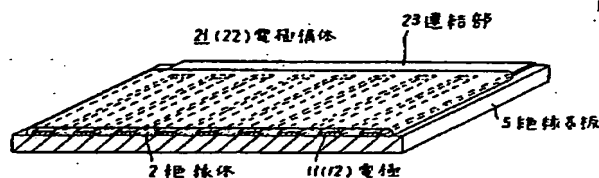
(1)は非線形強誘電体光学材料体、(11)及び(12)は第1及び第2の電極、(2)は絶縁体である。

代理人 松隈秀盛



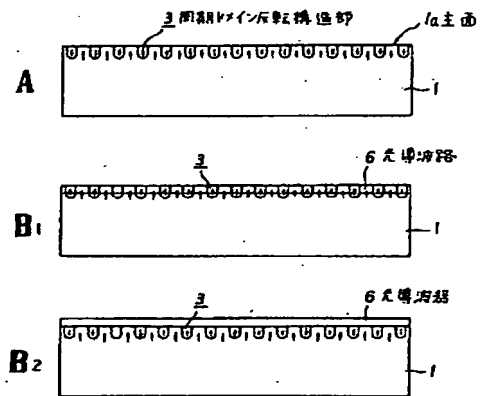
ドメイン反転の制御方法を示す図

第1図



ドメイン制御電極の一部を断面とした斜視図

第2図



SHGの製造工程図

第3図

手続補正書

平成 2 年 5 月 17 日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

平成 1 年 特 許 願 第 3 4 4 2 7 0 号

2. 発明の名称

非線形強誘電体光学材料に対する
ドメイン制御方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出題人

住 所 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

名 称 (218) ソ ニ ー 株 式 会 社

代表取締役 大 賀 典 雄

4. 代 理 人

住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 8 番 1 号
TEL 03-343-5821 (新宿ビル)

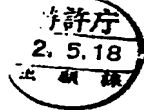
氏 名 (8088) 弁理士 松 隈 秀 盛

5. 補正命令の日付 平成 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容



を加入する。

以 上

- (1) 明細書中、第10頁20行～第11頁1行「タングステンW等の……によって」とあるを「タングステンW、タンタルTa、チタンTi、ITO (インジウムと金属の複合酸化物) 酸化銅等の高融点導電材料によって」に訂正する。
- (2) 同、第13頁5行「雰囲気中、例えば」とあるを「すなわち、材料体(1)の材料に応じて選定された酸素、窒素、希ガス、酸素を含む水蒸気等の雰囲気中で例えば」に訂正する。
- (3) 同、同頁11行「c軸方向に+c面」とあるを「c軸方向に材料体(1)が例えばLiNbO₃の場合+c面」に訂正する。
- (4) 同、第15頁5行～6行「+c面を……電界を与え、」とあるを「例えば+c面をプラス側として数百V/cm～数千KV/cmの電界例えば40KV/cmの電界を与え、」に訂正する。
- (5) 同、同頁12行「形成される。」のあとに「尚、パルス電圧は数百V/cm～数千KV/cmの電界を与える電圧でパルス幅が数μ秒～数分のパルス電圧を1～1000回印加することができる。」